

## METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID

**Patent number:** JP2002088012  
**Publication date:** 2002-03-27  
**Inventor:** UEDA WATARU  
**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO  
**Classification:**  
- international: C07C51/215; B01J27/057; C07C57/05; C07B61/00  
- european:  
**Application number:** JP20000276096 20000912  
**Priority number(s):** JP20000276096 20000912

**Report a data error here**

### Abstract of JP2002088012

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for efficiently producing (meth)acrylic acid from propane or isobutane. **SOLUTION:** A catalyst which is obtained by subjecting an aqueous solution or a slurry containing molybdenum, vanadium, tellurium and iron to a hydrothermal synthesis at  $\geq 110$  deg.C and  $< 300$  deg.C, separating the slurry by a filtration after the reaction to give a solid, drying the solid and baking the dried solid in an inert gas atmosphere is used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88012

(P2002-88012A)

(43)公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 07 C 51/215  
B 01 J 27/057  
C 07 C 57/05  
// C 07 B 61/00

識別記号  
3 0 0

F I  
C 07 C 51/215  
B 01 J 27/057  
C 07 C 57/05  
C 07 B 61/00

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
4 G 0 6 9  
Z 4 H 0 0 6  
4 H 0 3 9  
3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-276096(P2000-276096)

(22)出願日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 上田 渉  
山口県小野田市大学通1-1-1

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリル酸の製造法

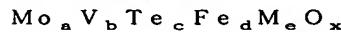
(57)【要約】

【課題】 プロパンまたはイソブタンから(メタ)アクリル酸を効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 モリブデン、バナジウム、テルル及び鉄を含む水溶液またはスラリーを110℃以上、かつ300℃未満で水熱合成させ、反応後のスラリーを濾別し得られた固体を乾燥後、不活性ガス雰囲気中で焼成した触媒を用いる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン、バナジウム、テルル及び鉄からなる元素、或いはモリブデン、バナジウム、テルル及び鉄、並びにクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、ビスマス、セリウム及びタングステンからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素からなる元素を含む水溶液またはスラリーを110℃以上、かつ300℃未満の温度で水熱合成させ、反応後のスラリーを濾別し得られた固体を乾燥後、不活性ガス雰囲気中で焼成して得られた、下記一般式で表される組成を有する触媒を用いることを特徴とするプロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応による(メタ)アクリル酸の製造法。



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Teはテルル、Feは鉄、Mはクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、ビスマス、セリウム及びタングステンからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表し、そしてa、b、c、d、e及びxは原子比を示し aを1とした時、

$$b=0.1 \sim 1,$$

$$c=0.001 \sim 1,$$

$$d=0.001 \sim 1,$$

$$e=0 \sim 1,$$

xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。)

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロパンまたはイソブタンからの気相接触酸化反応による(メタ)アクリル酸の製造法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸は合成樹脂、塗料、接着剤、可塑剤等の重要な中間体として工業的に製造されている。現在、アクリル酸はプロピレンの酸化、またメタクリル酸はイソブチレンの酸化により製造されているが、近年、プロピレン、イソブチレンなどのアルケン類より安価なプロパン、イソブタンなどのアルカン類の酸化によりこれらを製造する方法が注目され、種々の触媒が提案されている。

【0003】 例えば、Bi-Mo-V-Ag系酸化物触媒(特開平2-83348号公報)、V-P-Te系酸化物触媒(特開平3-70445号公報)、Mo-Sb-P系酸化物触媒(USP4260822号公報)、V-Zr-P系酸化物触媒(Chem. Commun.、1999、521-522)などが報告されている。

【0004】 Mo-V-(Sb、Te)系酸化物に関する特許は数多く出願されており、特開平6-279351号公報、特開平9-278680号公報、特開平9-

316023号公報、特開平10-45644号公報、特開平10-128112号公報等の組成に関するもの、特開平10-36311号公報等の反応条件に関するもの、特開平10-57813号公報、特開平10-118491号公報、特開平10-137585号公報、特開平10-230164号公報、特開平11-285636号公報等の調製法に関するもの、特開平10-120617号公報等の添加元素に関するもの、特開平10-310539号公報、特開平11-169716号公報、特開平11-285637号公報等の物性に関するものなどが報告されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】アルカンから不飽和カルボン酸へは相応するアルケンを経由して生成されると考えられているため、アルカンを酸化脱水素しアルケンを生成する工程と、アルケンの部分酸化により不飽和カルボン酸を生成する工程の2つの機能を持つ触媒が必要となってくる。従って触媒設計は従来のアルケン類の酸化反応に比べて非常に難しく、上述の様な多くの検討にもかかわらず、なお目的の不飽和カルボン酸の収率が低いのが現状である。

【0006】これらの公知の触媒の中でもMo-V-(Te、Nb)系酸化物は比較的良好な(メタ)アクリル酸収率をあげ得る触媒であるが、収率向上のためにはNbの存在が不可欠であり、これが含有されてない触媒系では著しく収率が低下する欠点がある。Nbは何らかのかたちで触媒機能に重要な関与をしていると考えられるが、高価なため工業的触媒原料としては好ましくないものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の課題を解決するためにプロパンまたはイソブタンからの(メタ)アクリル酸の製造法について鋭意検討を進めた結果、アルカンの酸化脱水素によりアルケンを生成するのに有効な元素であるモリブデン、バナジウム、酸素と、アルケンから不飽和カルボン酸を生成するのに有効な元素であるモリブデン、テルル、鉄、酸素の混合物、すなわち、モリブデン、バナジウム、テルル、鉄、酸素を必須成分とし、水熱合成を用いて調製した構造一体型の機能分担触媒の存在下での気相接触酸化により、(メタ)アクリル酸を効率良く製造できることを見出し本発明を完成した。

【0008】 すなわち、本発明はモリブデン、バナジウム、テルル及び鉄からなる元素、或いはモリブデン、バナジウム、テルル及び鉄、並びにクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、ビスマス、セリウム及びタングステンからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素からなる元素を含む水溶液またはスラリーを110℃以上、かつ300℃未満の温度で水熱合成させ、反応後のスラリーを濾別し得られた固体

を乾燥後、不活性ガス雰囲気中で焼成して得られた、下記一般式で表される組成を有する触媒を用いることを特徴とするプロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応による（メタ）アクリル酸の製造法。



（式中、 $M_{\alpha}$ はモリブデン、 $V_{\beta}$ はバナジウム、 $Te_c$ はテルル、 $Fe_d$ は鉄、 $M_x$ はクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、ビスマス、セリウム及びタンクス滕からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $O$ は酸素を表し、そして $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 及び $x$ は原子比を示し $a$ を1とした時、

$$b = 0, 1 \sim 1,$$

$$c = 0, 0.01 \sim 1,$$

$$d = 0, 0.01 \sim 1,$$

$$e = 0 \sim 1,$$

$x$ は上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。）に関するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明で用いる触媒組成物はモリブデン、バナジウム、テルル及び鉄を必須成分とするが、なかでも鉄の存在は非常に重要である。鉄が存在することで、副生成物を抑制することができ、（メタ）アクリル酸を高収率で得ることができる。しかし、鉄が上記の範囲を外れると触媒の活性及び選択性は共に著しく低下する。また、鉄の効果を効率的に出すためには、モリブデン、バナジウム、テルルの原子比が上記の範囲に入っていることも重要であり、この範囲を外れると目的生成物の収率が大幅に低下する。

【0010】更に、本発明で用いる触媒組成物は、前記必須元素に加えて、触媒性能や物性の改善のためクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、ビスマス、セリウム及びタンクス滕からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含むものであってもよい。

【0011】本発明で用いる触媒組成物を構成している各成分の出発原料としては、それぞれの成分元素の酸化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩など、多くの種類から選択できる。

【0012】モリブデン成分の原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸等が挙げられるが、好ましくはパラモリブデン酸アンモニウムが用いられる。

【0013】バナジウム成分の原料としては、硫酸バナジル、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オキシ三塩化バナジウム等が挙げられるが、好ましくは硫酸バナジル、メタバナジン酸アンモニウムが用いられる。

【0014】テルル成分の原料としては、テルル酸、金属テルル、二酸化テルル等が挙げられるが、好ましくは

二酸化テルルが用いられる。

【0015】鉄成分の原料としては、金属鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酸化鉄、硫酸鉄アンモニウム等が挙げられるが、好ましくは硫酸鉄アンモニウムが用いられる。

【0016】その他の成分の原料としては、それぞれの成分元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、有機酸塩、金属酸など多くの種類から選ぶことができる。

【0017】しかし、鉄を含むこれら触媒組成物は水熱合成を行わなければ目的生成物を得るために触媒として効率的な触媒効果を発現させることはできない。水熱合成を行うことによってはじめて、触媒として有効なモリブデン、バナジウム、テルル、鉄の複合化された酸化物が生成される。

【0018】水熱合成は所定元素の原料を含んだ水溶液またはスラリーを110℃以上、かつ300℃未満、好ましくは120℃以上、かつ250℃未満の温度で行うが、温度が低すぎると、結晶を生成するための反応が進行せず、温度が高すぎると、経済性、安全性の観点から好ましくない。水熱合成の時間は5時間以上、72時間以下が好ましい。短すぎると、水熱合成反応が不完全で選択性を低下させるし、逆に時間をこれ以上長くても触媒効果の向上はなく、時間の浪費になるだけである。

【0019】乾燥は、空気中で室温～350℃が好ましい。焼成は不活性ガス雰囲気中350～900℃、好ましくは400～700℃で0.5～20時間行う。不活性ガスは、特に限定しないが、好ましくは、ヘリウム、窒素、アルゴンである。

【0020】触媒はそのまま用いることができるが、触媒の表面積を大きくしたり、機械的強度等の物理的性状を改善したりするために担体を用いることができる。担体として好ましいものとして、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等があげられ、それぞれ単独で用いても良いし、それらの混合物で用いても良い。担体は全触媒重量の10～90重量%の範囲内で任意に選ぶことができる。担体の原料には、ゾル、ゲル、酸化物の粉体などを用いることができる。

【0021】本発明の触媒組成物の形態については特に制限されない。焼成後そのまま用いても構わないし、乾燥後または焼成後に打錠、押出成型、造粒等の方法で成型し、ペレット状、リング状、球状等の形態にしてもよい。

【0022】本発明の気相接触酸化反応に用いる反応ガス組成は、プロパンまたはイソブタン1モルに対し、酸素0.1～5モル、その他希釈ガスとして窒素、水蒸気、炭酸ガスなどを加えてもよい。反応圧力は大気圧、若干の加圧下あるいは減圧下で行うことができる。反応には固定層、流動層、移動層のいずれを用いても良い。反応温度は200～500℃、好ましくは300～480℃である。

### 【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて更に具体的に説明する。なお、プロパンまたはイソブタンの転化率、目的生成物の選択率は、次のように定義される。プロパンまたはイソブタンの転化率(%) = 消費したプロパンまたはイソブタンのモル数 × 100 目的生成物の選択率(%) = 生成した目的生成物のモル数 / 消費したプロパンまたはイソブタンのモル数 × 100

【0024】(実施例1) パラモリブデン酸アンモニウム 5.30 g、硫酸バナジルを 2.35 g をはかり取り、それぞれ水を約 10 ml 加え溶かした。原子比が Mo : Te : Fe = 6 : 0.8 : 0.2 になるように硫酸鉄アンモニウムと二酸化テルルをとり、水を約 10 ml 加え、あらかじめ 50°C に加熱しておいたパラモリブデン酸アンモニウム水溶液に加え、10 分間攪拌した。その後、硫酸バナジル水溶液を加え、3 分間攪拌した。生成した暗紫色の溶液をテフロン(登録商標)製内筒のオートクレーブに移し、175°C で 24 時間水熱合成を行った。生成した固体を濾別、洗浄後、室温で一晩乾燥し、触媒前駆体とした。この触媒前駆体 1 g を固定層反応器に充填し、窒素雰囲気下、600°C で 2 時間加熱し、焼成処理を行った。

【0025】プロパンの酸化反応は、プロパン : 酸素 : 窒素 : 水蒸気 = 1 : 1.5 : 6 : 7 のモル比の原料混合物を全流速 4.6.5 cc/min で 380°C に保った前記触媒の充填された固定層反応器に導入して行った。結果は表 1 に示した。

【0026】(実施例2) 原子比が Mo : Te : Fe = 6 : 0.9 : 0.1 になるように硫酸鉄アンモニウムと二酸化テルルをとり、水を約 10 ml 加えた以外は実施例1と同様の方法で触媒調製を行い、この触媒を使用し、実施例1と同様にプロパンの酸化反応を行った。結果は表 1 に示した。

【0027】(比較例1) 硫酸鉄アンモニウムを加えない以外は実施例1と同様の方法で触媒調製を行い、この触媒を使用し、実施例1と同様にプロパンの酸化反応を行った。結果は表 1 に示した。

【0028】(比較例2) 二酸化テルルを加えない以外は実施例1と同様の方法で触媒調製を行い、この触媒を使用し、実施例1と同様にプロパンの酸化反応を行った。結果は表 1 に示した。

### 【0029】

### 【表1】

表 1 実施例 及び 比較例

| 番号   | 触媒組成   | 反応温度<br>(°C) | 選択率(%) |       |      |    |
|------|--|--------------|--------|-------|------|----|
|      |  |              | プロパン   | アクリル酸 | アセチル | 酢酸 |
| 実施例1 | MoVO <sub>3</sub> TeO <sub>1.13</sub> FeO <sub>0.033</sub> | 380          | 9      | 35    | 24   | 11 |
| 実施例2 | MoVO <sub>3</sub> TeO <sub>1.50</sub> FeO <sub>0.017</sub> | 380          | 11     | 35    | 17   | 13 |
| 比較例1 | MoVO <sub>3</sub> TeO <sub>1.67</sub>                      | 380          | 11     | 24    | 17   | 23 |
| 比較例2 | MoVO <sub>3</sub> FeO <sub>1.67</sub>                      | 380          | 8      | 0     | 35   | 10 |

### 【0030】

【発明の効果】本発明方法による触媒組成物を用いた気相接触酸化反応によれば、プロパンまたはイソブタンを

原料として効率良く(メタ)アクリル酸を製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B  
BC16A BC22A BC25A BC43A  
BC50A BC54A BC54B BC58A  
BC59A BC59B BC60A BC62A  
BC66A BC66B BC67A BC68A  
BD10A BD10B CB07 DA06  
EA01Y FA01 FB10 FC08  
4H006 AA02 AC46 BA08 BA10 BA12  
BA13 BA14 BA15 BA19 BA20  
BA21 BA30 BC13 BE30  
4H039 CA65 CC30